

5. (4)

(5)

**PCT**  
**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM**  
 Internationales Büro  
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE**  
**INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> : <b>H01M 4/04, 6/40, 10/40, 4/02</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/44576</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>8. Oktober 1998 (08.10.98)</b>	
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP98/01763</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>25. März 1998 (25.03.98)</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> <b>197 13 072.0</b> <b>27. März 1997 (27.03.97)</b> <b>DE</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit einem Hinweis bezüglich einen Prioritätsanspruch, der als nicht abgegeben gilt.</i>		
<b>(71) Anmelder</b> (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>		<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Stephan [DE/DE]; Hauptstrasse 65a, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). WEINGART, Franz [DE/DE]; Im Enkler 39a, D-69181 Leimen (DE). BRONSTERT, Bernd [DE/DE]; Zanderstrasse 35, D-67166 Otterstadt (DE). MÖHWALD, Helmut [DE/DE]; Markwardstrasse 16, D-76855 Annweiler (DE). KESSLER, Thomas [DE/DE]; Mutterstadter Strasse 113, D-67105 Schifferstadt (DE). BURKHARDT, Uwe [DE/DE]; Hauptstrasse 67, D-67468 Frankenstein (DE). HENNENBERGER, Florian [DE/DE]; Chenover Strasse 8, D-67117 Limburgerhof (DE).</b>		
<b>(74) Anwälte:</b> <b>ISENBRUCK, Günter usw.; Bardehle et al, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</b>				

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING SHAPED BODIES FOR LITHIUM ION BATTERIES

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN FÜR LITHIUMIONENBATTERIEN

**(57) Abstract**

The invention relates to a method for producing shaped bodies, preferably for a film-like shaped body, comprising the following steps: I) compounding and melt extrusion of a mixture (I) comprising a mixture (II) containing a) 1 to 95 wt. % of at least a pigment (III) with a primary particle size ranging from 5 nm to 20mm, selected from the group consisting of one electrochemically inert solid (IIIa), of a compound (IIIb) capable of giving off lithium ions when charged, and a compound (IIIc), capable of receiving lithium ions when charged, and a mixture of solid (IIIa) with compounds (IIIb) or compound (IIIc), b) 5 to 99 wt. % of at least one polymer binding agent (IV), and c) 0 to 200 wt. % of at least one softening agent (V) in relation to the overall amount of constituents a) and b), wherein the weight percentage of mixture (II) in mixture (I) ranges from 1 to 100 wt. %, and excluding mixtures (I) comprising mixtures (II) containing a copolymer consisting of vinylidene fluoride (Vdf) and hexafluoropropylene (Hfp) with a Hfp content ranging from 8 to 25 wt. % as a polymer binding agent (IV) and a compound as a softening agent (V) which is selected from the group consisting of dibutyl phthalate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, tris(butoxy)ethyl phosphate, propylene carbonate, ethylene carbonate, trimethyl trimellitate and mixtures thereof.

**(57) Zusammenfassung**

Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, das folgende Stufe umfasst: I) compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung (I), die ein Gemisch (II) umfasst, das enthält: a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments (III) mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 mm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff (IIIa), einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung (IIIb) und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung (IIIc), und einem Gemisch des Feststoffs (IIIa) mit der Verbindung (IIIb) oder der Verbindung (IIIc), b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels (IV), und c) 0 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V, wobei der Gewichtsanteil des Gemisches (II) an der Mischung (I) 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und wobei Mischungen (I) umfassend Gemische (II) enthaltend als polymeres Bindemittel (IV) ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (Vdf) und Hexafluoropropyl (Hfp) mit einem Gehalt an Hfp von 8 bis 25 Gew.-% und als Weichmacher (V) eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxy)ethylphosphat, Propylencarbonat, Ethylenkarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

---

## Verfahren zur Herstellung von Formkörpern für Lithiumionenbatterien

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von u.a. als Festelektrolyte, Separatoren und Elektroden für elektrochemische Zellen geeigneten Formkörpern, vorzugsweise von folienförmigen Formkörpern für elektrochemische Zellen durch Schmelzextrusion; Festelektrolyte, Separatoren, Elektroden, Sensoren, 10 elektrochrome Fenster, Displays, Kondensatoren und ionenleitende Folien an sich, die jeweils einen derartigen Formkörper umfassen; sowie elektrochemische Zellen mit solchen Festelektrolyten, Separatoren und/oder Elektroden.

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt, 15 beispielsweise aus "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Ed., Vol. A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Seite 343-397.

Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien und die Lithiumionenbatterien insbesondere als Sekundärzellen aufgrund ihrer hohen spezifischen 20 Energiespeicherdichte eine besondere Stellung ein.

Solche Zellen enthalten in der Kathode, wie u.a. in obigem Zitat aus "Ullmann" beschrieben, Lithiumionen und Mangan-, Cobalt-, Vanadium- oder Nickelionen enthaltende Mischoxide, wie sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 25  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  oder  $\text{LiNiO}_2$  beschrieben werden können.

Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können, wie Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der Lithiumionen aus dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen 30 oxidiert werden. Diese Reaktion lässt sich in einer elektrochemischen Zelle zur

Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende Verbindung, also das Anodenmaterial, und das lithiumhaltige Mischoxid, also das Kathodenmaterial, durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern (Ladevorgang).

5

Die zur reversiblen Speicherung von Lithiumionen geeigneten Verbindungen werden dabei üblicherweise auf Ableitelektroden mittels eines Bindemittels fixiert.

Bei der Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und 10 Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Anodenmaterial. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Anodenmaterial zum Mischoxid (Kathodenmaterial).

Zur Vermeidung eines Kurzschlusses innerhalb der elektrochemischen Zelle befindet 15 sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch isolierende, für Lithiumkationen aber durchgängige Schicht, ein sogenannter Festelektrolyt oder Separator.

Festelektrolyte und Separatoren bestehen bekanntermaßen aus einem Trägermaterial, in das eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung zur Erhöhung der 20 Lithiumionenleitfähigkeit und üblicherweise weitere Zusatzstoffe wie Lösungsmittel inkorporiert werden.

Unter einem Festelektrolyt versteht man dabei ein Material, das entweder 25 Lösungsmittelfrei in den elektrochemischen Zellen eingesetzt werden kann, oder das im Falle der Verwendung eines Lösungsmittel dieses weitgehend physikalisch gebunden enthält.

Zur Herstellung der Festelektrolyte oder Separatoren trägt man im allgemeinen eine Lösung aus dem Trägermaterial, der Lithiumkationen enthaltenden Verbindung und 30 gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe auf einen Träger auf, wonach man das Lösungsmittel abdampft.

Als Trägermaterial schlägt z.B. die US 5 540 741 und die US 5 478 668 ein Copolymerisat aus Vinylidendifluorid und Hexafluorpropen vor.

5 Für die Herstellung dieser Batteriefolien gemäß der obigen Druckschriften werden Feststoff, Weichmacher und Bindemittel dispergiert (siehe Tabelle).

	Anode	Kathode	Separator
Feststoff	Graphit	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Aerosil
Weichmacher	Dibutylphthalat	Dibutylphthalat	Dibutylphthalat
Bindemittel	COPO (PVDF/HFP)	COPO (PVDF/HFP)	COPO (PVDF/HFP)
Lösungsmittel	Aceton	Aceton	Aceton
Extraktionsmittel	Diethylether	Diethylether	Diethylether

10 Die Dispersion wird anschließend vergossen, und der Film wird getrocknet. Anschließend wird der Weichmacher mit Diethylether extrahiert. Das Bindemittel ist ein statistisches Copolymer aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropen (8-25%).

Das dort beschriebene Verfahren weist die folgenden Nachteile auf:

15

1. Verwendung von organischen Lösungsmitteln
2. Film muß getrocknet werden
3. Extraktion des Weichmacher ist erforderlich
4. Extraktionsmittel ist explosibel
- 20 5. Weichmacher wird nicht zu 100% aus der Folie extrahiert.

Ferner sind Festelektrolyte auf der Basis von Polyalkylenoxiden bekannt und z.B. in der EP-A 559 317, der EP-A 576 686, der EP-A 537 930, der EP-A 585 072 und der US

5 279 910 beschrieben. Die dort beschriebenen Polyether sind an den End- bzw. funktionellen Gruppen modifiziert, z.B. durch (Meth)acryloyl-Gruppen, und werden vor der Verwendung als Festelektrolyt durch Energiezufuhr (Wärme, Licht) vernetzt. Ferner enthalten sie im allgemeinen ein Leitsalz, z.B. LiPF<sub>6</sub>, zur Verbesserung ihrer 5 Leitfähigkeit. Als Verfahren zur Herstellung der dort beschriebenen Systeme werden herkömmliche Gieß-, Laminier- und Preßverfahren beschrieben.

Die US 5 348 824 betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer positiven Elektrode einer Li-Batterie durch Schmelzextrusion eines festen polymeren Elektrolyts, der ein 10 Polymer, wie darin definiert, und ein Li-Salz umfaßt. Die EP-B 145 481 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von für elektrochemische Zellen geeigneten Formkörpern, wobei ein Gemisch aus einem Leitsalz, einem organischen Polymer und einem Weichmacher in der Schmelze vermengt werden und aus der Schmelze eine Folie, z. B. durch Extrudieren, hergestellt wird. Die so erhaltenen Folien weisen in der 15 Regel eine unzureichende elektrochemische Belastbarkeit auf.

All diesen Verfahren ist gemein, daß sie sehr aufwendig sind und/oder zu Formkörpern führen, die bzgl. der Druckfestigkeit und/oder der thermischen Stabilität nicht zufriedenstellend sind.

20 Demgemäß liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung derartiger Formkörper bereitzustellen, sowie diese Formkörper an sich, die bedingt durch den Herstellungsprozeß eine besondere Mikrostruktur und verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, bereitzustellen.

25 Bedingt durch insbesondere die Anwesenheit eines Pigments III und der hier verwendeten speziellen Verfahrensparameter, wie nachfolgend definiert, werden Formkörper erhalten, die, bei der Verwendung als Festelektrolyt, Separator oder Elektrode, verglichen mit den bislang bekannten Systemen, eine verbesserte Kurzschlußfestigkeit, eine erhöhte Druckfestigkeit, insbesondere bei erhöhten Temperaturen 30 von oberhalb 120 °C, sowie eine größere Porosität aufweisen, und darüber hinaus in

der Lage sind, die Bildung von Li-Dendriten nachhaltig zu unterdrücken. Außerdem bedingt die Anwesenheit des Pigments eine verbesserte Zyklenstabilität und eine höhere Strombelastbarkeit einer elektrochemischen Zelle. Bei der Verwendung der bevorzugt eingesetzten basischen Feststoffe IIIa wird ferner die während des Betriebs einer 5 elektrochemischen Zelle gebildete Säure abgefangen bzw. neutralisiert.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, das folgende Stufe umfaßt:

10 1) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch I umfaßt, das enthält:

15 a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 mm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIIb oder der Verbindung IIIc,

20 b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und

c) 0 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

25 wobei der Gewichtsanteil des Gemischs II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und

30 wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-% und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat,

Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Propylencarbonat, Ethylenkarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

Ferner betrifft sie ein Verfahren, wie oben definiert, wobei das Pigment III ein  
5 elektrochemisch inerter Feststoff IIIa ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem anorganischen Feststoff, vorzugsweise einem anorganischen basischen Feststoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Carbonaten, Silicaten, Sulfaten, Phosphaten, Amiden, Imiden, Nitriden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems;  
10 einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamiden, Polyimiden; einer Feststoffdispersion enthaltend ein derartiges Polymer, Glasmehl, Nanoglaspartikel, wie z.B. Monosper® (Fa. Merck), Mikroglaspartikel, wie z.B. Spheriglas® (Fa. Potters-Ballotini), Nanowhisker und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, wobei ein  
15 Formkörper erhalten wird, der als Festelektrolyt und/oder Separator verwendet werden kann.

Beispielhaft zu nennen sind insbesondere: Oxide, wie z.B. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Titandioxid, Mischoxide, beispielsweise der  
20 Elemente Silicium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Titan; Silicate, wie z.B. Leiter-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilicate, wie z.B. Talk, Pyrophyllit, Muskovit, Phlogopit, Amphibole, Nesocilicate, Pyroxene, Sorosilicate, Zeolithe, Feldspäte, Glimmer, Phyllosilicate; Sulfate, wie z.B. Alkali- und Erdalkalimetallsulfate; Carbonate, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie z.B. Calcium-, Magnesium oder  
25 Bariumcarbonat oder Lithium-, Kalium oder Natriumcarbonat; Phosphate, beispielsweise Apatite; Amide; Imide; Nitride; Carbide; Polymere, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamide, Polyimide, oder andere Thermoplasten, Duromeren oder Mikrogele, vernetzte Polymerpartikel, wie z.B. Agfaperl®, Feststoffdispersionen, insbesondere solche, die  
30 die oben genannten Polymere enthalten, sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

Weiterhin können als inerter Feststoff IIIa erfindungsgemäß anorganische Li-Ionen leitende Feststoffe, vorzugsweise ein anorganischer basischer Li-Ionen leitenden Feststoff eingesetzt werden.

5

Dabei sind zu nennen: Lithiumborate, wie z.B.  $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBO}_2$ , wobei  $x$  eine Zahl von 0 bis 20 sein kann; Lithium-Aluminate, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ; Lithium-Aluminosilicate, wie z.B. Lithium enthaltende Zeolithe, Feldspäte, Feldspatvertreter, Phyllo- und Inosilicate, und insbesondere  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  (Spodumen),  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  (Petullit),  $\text{LiAlSiO}_4$  (Eukryptit), Glimmer, wie z.B.  $\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2$ ,  $\text{K}[\text{Li},\text{Al},\text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2$ ; Lithium-Zeolithe, insbesondere solche in Faser-, Blatt-, oder Würfel-Form, insbesondere solche mit der allgemeinen Formel  $\text{Li}_{2z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  wobei  $z$  der Wertigkeit entspricht,  $x$  1,8 bis ca. 12 und  $y$  0 bis ca. 8 ist; Lithium-Carbide, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{C}$ ;  $\text{Li}_3\text{N}$ ; Lithium-Oxide und -Mischoxide, wie z.B.  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_2\text{NH}$ ;  $\text{LiNH}_2$ ; Lithiumphosphate, wie z.B.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{LiAlFPO}_4$ ,  $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; Lithium-Silicate in Leiter-, Ketten-, Schicht-, und Gerüst-Form, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ ; Lithium-Sulfate, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$ ; sowie die als Feststoff IIIb genannten Li-Verbindungen, wobei bei deren Verwendung als Feststoff IIIa die Anwesenheit von Leitruß ausgeschlossen ist; sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Li-Ionen leitenden Feststoffe.

Besonders geeignet sind dabei basische Feststoffe. Unter basischen Feststoffen sollen dabei solche verstanden werden, deren Gemisch mit einem flüssigen, Wasser enthaltenden Verdünnungsmittel, das selber einen pH-Wert von höchstens 7 aufweist, einen höheren pH-Wert als dieses Verdünnungsmittel aufweist.

Die Feststoffe sollten vorteilhaft in der als Elektrolyt verwendeten Flüssigkeit weitestgehend unlöslich sowie in dem Batteriemedium elektrochemisch inert sein.

Ferner betrifft sie ein Verfahren, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIb ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ , mit  $0 < x, y, z \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  
5  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2.5$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3.5$ ),  $\text{Li}_x\text{VO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  
 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3.8$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$  ( $0 < x \leq 1.8$ ),  $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{FeS}$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{NbS}_2$  ( $0 < x \leq 2.4$ ),  
10  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{ZrS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{NbSe}_2$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{VSe}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{NiPS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ ),  $\text{Li}_x\text{FePS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ ),  $\text{LiNi}_{x}\text{B}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  
 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ),  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiCrTiO}_4$ ,  $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_d$  ( $1,15 \geq a > 0$ ;  $1,3 \geq b+c \geq 0,8$ ;  $2,5 \geq d \geq 1,7$ ;  $M = \text{Ni, Co, Mn}$ ;  $L = \text{Ti, Mn, Cu, Zn}$ , Erdalkalimetalle),  $\text{LiCu}_x^{\text{II}}\text{Cu}_y^{\text{III}}\text{Mn}_{(2-(x+y))}\text{O}_4$  ( $2 > x+y \geq 0$ ),  $\text{LiCrTiO}_4$ ,  
15  $\text{LiGa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0,1 \geq x \geq 0$ ), Polycarbonsulfide der allgemeinen Struktur: -  $[\text{C}(\text{S}_x)]_n$ -,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIIb mit dem Feststoff IIIa, und die Mischung I zusätzlich 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitruß enthält, wobei ein Formkörper erhalten wird, der insbesondere als Kathode verwendet werden kann.

20

Darüber hinaus betrifft sie ein Verfahren, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIc ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium, einer Lithium enthaltenden Metallellierung, micronisiertem Kohlenstoffruß, natürlichem und synthetischem Graphit, synthetisch graphitiertem Kohlestaub, einer Kohlefaser, Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, 25 Molybdänoxid, Wolframoxid, Titancarbonat, Molybdäncarbonat, Zinkcarbonat,  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_z$  ( $1 > x \geq 0$ ,  $1 > y \geq 0$ ,  $z > 0$ ),  $\text{Sn}_2\text{BPO}_4$ , konjugierten Polymeren wie z.B. Polypyrrole, Polyaniline, Polyacetylene, Polyphenylene, Lithiummetallverbindungen  $\text{Li}_x\text{M}$ , wie z.B. solche mit  $M = \text{Sn, Bi, Sb, Zn}$ ,

Cd, Pb und  $5 \geq x \geq 0$ ; Li-Sn-Cd, CdO, PbO, einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIIc mit dem Feststoff IIIa, und die Mischung I zusätzlich bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitruß enthält, wobei ein Formkörper erhalten wird, der insbesondere als Anode verwendet werden kann.

Besonders geeignet sind Pigmente III, die eine Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 mm, vorzugsweise 0,01 bis 10 mm und insbesondere 0,1 bis 5 mm aufweisen, wobei die angegebenen Partikelgrößen durch Elektronenmikroskopie ermittelt werden. Der Schmelzpunkt der Pigmente liegt vorzugsweise über der für die elektrochemische Zelle üblichen Betriebstemperatur, wobei sich Schmelzpunkte von über 120°C, insbesondere von über 150 °C als besonders günstig erwiesen haben.

Dabei können die Pigmente bzgl. ihrer äußereren Form symmetrisch sein, d.h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungefähr 1 aufweisen und als Kugeln, Granalien, annähernd runde Gebilde, aber auch in Form von beliebigen Polyedern, wie z.B. als Quader, Tetraeder, Hexaeder, Octaeder oder als Bipyramide vorliegen, oder verzerrt oder asymmetrisch sein, d.h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungleich 1 aufweisen und z.B. als Nadeln, asymmetrische Tetraeder, asymmetrische Bipyramiden, asymmetrische Hexa- oder Octaeder, Plättchen, Scheiben oder als faserförmige Gebilde vorliegen. Sofern die Feststoffe als asymmetrische Teilchen vorliegen, bezieht sich die oben angegebene Obergrenze für die Primärpartikelgröße auf die jeweils kleinste Achse.

Bei der Herstellung der als Kathode oder Anode verwendbaren Formkörper wird der Leitruß, sofern vorhanden, vorzugsweise in Form eines Master-Batch zu dem Gemisch II gegeben. Bei dem Master-Batch handelt es sich um eine Zusammensetzung, die zu 20 bis 50 Gew.-% Leitruß, 5 bis 30 Gew.-% polymeres Bindemittel IV und 30 bis 75 Gew.-% Weichmacher V enthält. Dabei wird die Menge und Zusammensetzung des Master-Batches so gewählt, daß, bezogen auf das Gemisch II die Menge des insgesamt

zugegebenen Leitsalzes 20 Gew.-% nicht übersteigt. Vorzugsweise wird das Masterbatch durch Compoundieren und Schmelzextrudieren der oben genannten Komponenten hergestellt.

5 Die Gemische II sollen erfindungsgemäß zu 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem Pigment III und zu 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem polymeren Bindemittel IV bestehen, wobei das polymere Bindemittel vorteilhaft ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 100.000.000,  
10 vorzugsweise 50.000 bis 8.000.000, aufweisen sollte.

15 Folgende weitere Einsatzstoffe werden bei der Herstellung des Formkörpers, bzw. in der verwendeten Mischung I bzw. dem Gemisch II verwendet:

Als polymere Bindemittel IV werden thermoplastische und ionenleitende Polymere eingesetzt. Insbesondere zu nennen sind:

1) 20 Homo-, Block- oder Copolymeren IVa (Polymere IVa) erhältlich durch Polymerisation von

b1) 25 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa eines Kondensationsprodukts VI aus

α) mindestens einer Verbindung VII, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und

β) 30 mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VII einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VIII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon

und

5 b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa einer weiteren Verbindung IX mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette.

Vorzugsweise ist das Polymer IVa erhältlich durch

10 b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa eines Kondensations-  
produkts VI aus

15 α) einem mehrwertigen Alkohol VII, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält,

β) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VII einer  
a,b-ungesättigten Carbonsäure VIII,

20

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa einer weiteren Verbindung IX mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette.

25 Als Verbindung VII, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure VIII oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, sind prinzipiell alle Verbindung verwendbar, die dieses Kriterium erfüllen.

30

Vorzugsweise wird die Verbindung VII ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweist; einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Atom aufweist, 5 das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff; einer Silicium enthaltenden Verbindung; einem mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem Aminoalkohol; einem ein- oder mehrwertigen Thiol; einer Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe; und 10 einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Unter diesen sind wiederum Verbindungen VII bevorzugt, die zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen, die mit der Carbonsäure oder Sulfonsäure reagieren können.

15 Bei der Verwendung von Verbindungen VII, die als funktionelle Gruppe Aminogruppen enthalten, ist es bevorzugt, solche mit sekundären Amino-gruppen zu verwenden, sodaß nach der Kondensation/Vernetzung entweder überhaupt keine oder nur geringe Mengen an freien NH-Gruppen in der Mischung Ia vorhanden sind.

20 Im einzelnen sind als bevorzugte Verbindungen zu nennen:

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweisen, mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10 alkoholischen OH-Gruppen, insbesondere zwei-, drei- und vierwertige Alkohole, vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglycol, Propan-1,2- oder -1,3-diol, Butan-1,2- oder -1,3-diol, Buten-1,4- oder Butin-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglycol, Dodecan-1,2-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, Hydrochinon, Novolak, Bisphenol A, wobei jedoch auch, wie aus obiger Definition hervorgeht, einwertige Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, n-, sek.- oder tert.-Butanol, usw. eingesetzt werden können; ferner können auch Poly-

hydroxyolefine, bevorzugt solche mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie z.B.  $\alpha,\omega$ -Dihydroxybutadien, verwendet werden;

5 Polyesterpolyole, wie sie z.B. aus Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 19, S. 62-65 bekannt sind und beispielsweise durch Umsetzung zweiwertiger Alkohole mit mehrwertigen, bevorzugt zweiwertigen Polycarbonsäuren erhalten werden;

10 ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, vorzugsweise Polyetheralkohole, wie z.B. Polymerisationsprodukte von Alkylenepoxidien, beispielsweise Isobutylenoxid, Propylenoxid, Ethylenoxid, 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxyptan, 1,2-Epoxyhexan, Tetrahydrofuran, Styroloxid, wobei auch an den 15 Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole, wie z.B. mit  $\text{NH}_2$ -Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole verwendet werden können; diese Alkohole besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 5.000, weiter bevorzugt 200 bis 1.000, und insbesondere 300 bis 800; derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise unter den Marken 20 Pluriol® oder Pluronic® (Firma BASF Aktiengesellschaft) kommerziell verfügbar;

25 Alkohole, wie oben definiert, in denen ein Teil oder alle Kohlenstoffatome durch Silicium ersetzt sind, wobei hier insbesondere Polysiloxane oder Alkylenoxid/Siloxan-Copolymere oder Gemische aus Polyetheralkoholen und Polysiloxanen, wie sie beispielsweise in der EP-B 581 296 und der EP-A 525 728 beschrieben sind, verwendet werden können, wobei bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole ebenfalls das oben Gesagte gilt;

30 Alkohole, wie oben definiert, insbesondere Polyetheralkohole, bei denen ein Teil oder alle Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind, wobei bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole ebenfalls das oben Gesagte gilt;

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Phosphoratom oder mindestens ein Stickstoffatom enthalten, wie z.B. Diethanolamin, Triethanolamin;

5 Lactone, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$  ableiten, wobei  $z$  eine Zahl von 1 bis 20 ist, wie z.B.  $\alpha$ -Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton oder Methyl- $\alpha$ -caprolacton;

10 eine Silicium enthaltende Verbindung, wie z.B. Di- oder Trichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Dimethylvinylchlorsilan;

15 Silanoie, wie z.B. Trimethylsilanol;

ein mindestens eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe aufweisendes Amin, wie z.B. Butylamin, 2-Ethylhexylamin, Ethylendiamin, Hexamethylenediamin, Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Anilin, Phenylendiamin;

20 Polyetherdiamine, wie z.B. 4,7-Dioxydecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxytetradecan-1,14-diamin;

ein ein- oder mehrwertiges Thiol, wie z.B. aliphatische Thiole, wie z.B. Methanthiol, Ethanthiol, Cyclohexanthiol, Dodecanthiol; aromatische Thiole, wie z.B. Thiophenol, 4-Chlorthiophenol, 2-Mercaptoanilin;

25 eine Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe, wie z.B. 4-Hydroxythiophenol sowie Monothioderivate der oben definierten mehrwertigen Alkohole;

Aminoalkohole, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Ethyl-ethanolamin, N-Butyl-ethanolamin, 2-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-phenylethanol;

30 Mono- oder Polyaminopolyole mit mehr als zwei aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen, wie z.B. Tris(hydroxymethyl)-methylamin, Glucamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, sowie deren Gemische.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben beschriebenen Verbindungen

30 VII eingesetzt werden.

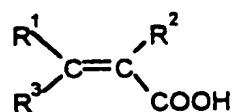
Die oben erwähnten Verbindungen VII werden erfindungsgemäß mit einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VIII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder einem Derivat davon oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon kondensiert, wobei mindestens eine, vorzugsweise alle der freien zur 5 Kondensation befähigten Gruppen innerhalb der Verbindungen VII mit der Verbindung VIII kondensiert werden.

Als Carbonsäure oder Sulfonsäure VIII können im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Carbon- und Sulfonsäuren, die mindestens eine radikalisch 10 polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, sowie deren Derivate eingesetzt werden. Dabei umfaßt der hier verwendete Begriff "Derivate" sowohl Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die an der Säurefunktion modifiziert ist, wie z.B. Ester, Säurehalogenide oder Säureanhydride, als auch Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die am 15 Kohlenstoffgerüst der Carbon- oder Sulfonsäure modifiziert ist, wie z.B. Halogencarbon- oder -sulfonsäuren.

Als Verbindung VIII sind dabei insbesondere zu nennen:  
 $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren oder  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Carbonsäuren oder deren 20 Derivate.

Besonders geeignete  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren sind dabei solche der Formel

25



30

in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylreste darstellen, wobei unter diesen wiederum Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind; weiterhin gut einsetzbar sind Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, oder p-

Vinylbenzoësäure, sowie Derivate davon, wie z.B. Anhydride, wie z.B. Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid;

5 Halogenide, insbesondere Chloride, wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäurechlorid; Ester, wie z.B. (Cyclo)alkyl(meth)acrylate mit bis zu 20 C-Atomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl-, Lauryl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl-, Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylate, Polyethylenmono(meth)acrylate, Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Pentaerythrit-di- oder -tri(meth)acrylat, Diethylenglycolbis(mono-(2-acryloxy)ethyl)carbonat, Poly(meth)acrylate von Alkoholen, die selbst wiederum eine radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, wie z.B. Ester aus (Meth)acrylsäure und Vinyl- und/oder Allylalkohol;

10 Vinylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutanat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinyldecanoat, Vinylstearat, Vinylpalmitat, Vinylcrotonat, Divinyladipat, Divinylsebacat, 2-Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyltrifluoracetat;

15 Allylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z.B. Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutanat, Allylhexanoat, Allyloctanoat, Allyldecanoat, Allylstearat, Allylpalmitat, Allylcrotonat, Allylsalicylat, Allyllactat, Diallyloxalat, Allylstearat, Allylsuccinat, Diallylglutarat, Diallyladipat, Diallylpimelat, Diallylcinnamat, Diallylmaleat, Diallylphthalat, Diallylisophthalat, Triallylbenzol-1,3,5-tricarboxylat, Allylfluoracetat, Allylperfluorbutyrat, Allylperfluoroctanoat;

20 25  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Carbonsäuren und deren Derivate, wie z.B. Vinylessigsäure, 2-Methylvinylessigsäure, Isobutyl-3-butenoat, Allyl-3-butenoat, Allyl-2-hydroxy-3-butenoat, Diketen;

Sulfonsäuren, wie z.B. Vinylsulfonsäure, Allyl- und Methallylsulfonsäure, sowie deren Ester und Halogenide, Benzolsulfonsäurevinylester, 4-Vinylbenzolsulfonsäureamid.

5 Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben beschriebenen Carbon- und/oder Sulfonsäuren eingesetzt werden;

Das Polymer IVa kann durch Umsetzung von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa eines Kondensationsprodukts VI und 0 bis 10 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVa einer Verbindung IX, erhalten werden.

2) Homo-, Block- oder Copolymere IVb (Polymere IVb), erhältlich durch Polymerisation von

15

b1) 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Polymer IVb einer zur radikalischen Polymerisation befähigten ungesättigten Verbindung X, die verschieden von der obigen Carbonsäure oder der Sulfonsäure VIII oder einem Derivat davon ist, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

20

und

25 b2) 25 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Polymer IVb einer weiteren Verbindung IX mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette, als polymeres Bindemittel verwendet.

Als zur Herstellung des Polymers IVb verwendbare zur radikalischen Polymerisation befähigte Verbindung X sind im einzelnen folgende zu nennen:

30 Olefinische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Hexen oder höhere Homologen und Vinylcyclohexan;

(Meth)acrylnitril;

halogenhaltige olefinische Verbindungen, wie z.B. Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylchlorid, Hexafluorpropen, Trifluorpropen, 1,2-Dichlorethylen, 1,2-Difluorethylen und Tetrafluorethylen;

- 5 Vinylalkohol, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylformamid; Phosphornitridchloride, wie z.B. Phosphordichloridnitrid, Hexachlor(triphosphazen), sowie deren durch Alkoxy-, Phenoxy-, Amino- und Fluoralkoxy-Gruppen teilweise oder vollständig substituierte Derivate, d.h. Verbindungen, die zu Polyphosphazenen polymerisiert werden können;
- 10 aromatische, olefinische Verbindungen, wie z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol; Vinylether, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl- Tetrafluorpropylvinylether.
- 15 Es können selbstverständlich auch Gemische der obigen Verbindungen X eingesetzt werden, wobei dann Copolymere entstehen, die je nach Herstellungsart die Monomeren statistisch verteilt enthalten, oder Blockcopolymere ergeben.

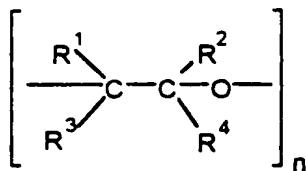
Diese Verbindungen X wie auch die Kondensationsprodukte VI werden nach

- 20 herkömmlicher, dem Fachmann wohl bekannter Art polymerisiert, vorzugsweise radikalisch polymerisiert, wobei bezüglich der erhaltenen Molekulargewichte das hierin nachstehend bezüglich der Verbindung IX Gesagte gilt.

Als Verbindung IX kommen in erster Linie Verbindungen mit einem mittleren

- 25 Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000, vorzugsweise 5.000 bis 20.000.000, insbesondere 100.000 bis 6.000.000, in Betracht, die in der Lage sind, Lithiumkationen zu solvatisieren und als Bindemittel zu fungieren. Geeignete Verbindungen IX sind beispielsweise Polyether und Copolymere, die mindestens 30 Gew.-% der folgenden Struktureinheit, bezogen auf das Gesamtgewicht der
- 30 Verbindung IX, aufweist:

5



10 wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Arylgruppen, Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, oder Wasserstoff darstellen, gleich oder unterschiedlich sein und Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Silicium enthalten können.

15 Solche Verbindungen sind beispielsweise in: M. B. Armand et. al., Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, S. 131-136, oder in FR-A 7832976 beschrieben.

Die Verbindung IX kann auch aus Gemischen solcher Verbindungen bestehen.

20 Das Polymer IVb kann durch Umsetzung von 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVb einer Verbindung X und 25 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IVb einer Verbindung IX, erhalten werden;

25 3) Polycarbonate, wie z.B. Polyethylencarbonat, Polypropylen-carbonat, Polybutadien-carbonat, Polyvinylidencarbonat.

4) Homo-, Block- und Copolymeren, hergestellt aus

30 a) olefinischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Propen, Hexen oder höhere Homologen, Butadien, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Vinylcyclohexan, 1,3-Pentadien, 1,3-, 1,4-, 1,5-Hexadien, Isopren, Vinylnorbonen;

- b) aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Styrol und Methylstyrol;
- c) Acrylsäure oder Methacrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Iso-  
5 propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl,  
Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, Hexafluoropropyl-,  
Tetrafluoropropylacrylat bzw. -methacrylat;
- d) Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Methylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinyl-  
10 acetat;
- e) Vinylether, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-,  
Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl, Cyclohexyl, Benzyl-,  
Trifluoromethyl-, Hexafluoropropyl-, Tetrafluoropropyl-vinylether;
- f) halogenhaltigen olefinischen Verbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid,  
15 Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Hexafluoropropen, Trifluoropropen,  
1,2-Dichloroethen, 1,2-Difluoroethen, Tetrafluoroethen;
- g) 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylencarbonat.

20 Bei der Herstellung der oben genannten Polymere können, falls dies nötig und/oder erwünscht ist, Regler, wie z.B. Mercaptane eingesetzt werden.

5) Polyurethane, beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von

- a) organischen Diisocyanaten mit 6 bis 30 C-Atomen wie z.B. aliphatische nichtcyclische Diisocyanate, wie z.B. 1,5-Hexamethylendiisocyanat und 1,6-Hexamethylendiisocyanat, aliphatische cyclische Diisocyanate, wie z.B. 1,4-Cyclohexylen-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Isophorondiisocyanat oder aromatische Diisocyanate, wie z.B. Toluyl-  
25 2,4-diisocyanat, Toluyl-2,6-diisocyanat, m-Tetramethylxylodiisocyanat,  
30 Isophorondiisocyanat oder aromatische Diisocyanate, wie z.B. Toluyl-2,4-diisocyanat, Toluyl-2,6-diisocyanat, m-Tetramethylxylodiisocyanat,

p-Tetramethylxyloldiisocyanat, 1,5-Tetrahydronaphthylendiisocyanat und 4,4'-Diphenylenmethandiisocyanat oder Gemische solcher Verbindungen,

mit

5

b) mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Polyesterole, Polyetherole und Diole.

Die Polyesterole sind zweckmäßigerweise überwiegend lineare Polymere mit endständigen OH-Gruppen, bevorzugt solche mit zwei oder drei, insbesondere zwei 10 OH-Endgruppen. Die Säurezahl der Polyesterole ist kleiner als 10 und vorzugsweise kleiner als 3. Die Polyesterole lassen sich in einfacher Weise durch Veresterung von aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, mit Glycolen, bevorzugt Glycolen mit 2 bis 25 C-Atomen oder durch Polymerisation von Lactonen mit 3 bis 20 C-Atomen herstellen. Als 15 Dicarbonsäuren lassen sich beispielsweise Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecansäure und vorzugsweise Adipinsäure und Bernsteinsäure einsetzen. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren mit anderen Dicarbonsäuren, z.B. Diphensäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure. Die Dicarbonsäuren 20 können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Säurederivate, wie Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für geeignete Glycole sind Diethylenglycol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol und 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5. Vorzugsweise verwendet werden 1,2-Ethandiol, 25 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylocyclohexan, 1,4-Diethanolcyclohexan und ethoxylierte oder propoxylierte Produkte des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A). Je nach den gewünschten Eigenschaften der Polyurethane können die Polyole alleine oder als Gemisch in verschiedenen Mengenverhältnissen verwendet

werden. Als Lactone für die Herstellung der Polyesterole eignen sich z.B.  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton und vorzugsweise  $\varepsilon$ -Caprolacton.

Die Polyetherole sind im wesentlichen lineare, endständige Hydroxylgruppen 5 aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Geeignete Polyetherole können leicht durch Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, oder durch Umsetzung von einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome im Alkylenrest gebunden enthält, hergestellt werden. Als Alkylenoxide seien beispielsweise 10 Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid genannt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise Wasser, Glycole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol, Amine wie Ethyleniamin, Hexamethylendiamin und 4,4'-Diamino-diphenylmethan und 15 Aminoalkohole wie Ethanolamin in Betracht. Geeignete Polyesterole und Polyetherole sowie deren Herstellung sind beispielsweise in EP-B 416 386, geeignete Polycarbonatdiole, vorzugsweise solche auf 1,6-Hexandiol-Basis, sowie deren Herstellung beispielsweise in US-A 4 131 731 beschrieben.

20 In Mengen bis zu 30 Gew.-% bezogen auf Gesamtmasse der Alkohole können vorteilhaft aliphatische Diole mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 25 Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester, Diethylenglycol, Triethylenglycol und Methyldiethanolamin oder aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Diole mit 8 bis 30 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ring- systeme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Bisphenol A, zweifach symmetrisch ethoxyliertes 30 Bisphenol A, zweifach symmetrisch propoxyliertes Bisphenol A, höher ethoxylierte

oder propoxylierte Bisphenol A-Derivate oder Bisphenol F-Derivate sowie Mischungen solcher Verbindungen in Betracht kommen.

In Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmasse der Alkohole, können vor-  
5 teilhaft aliphatische Triole mit 3 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen, wie Trimethylolpropan oder Glycerin, das Reaktionsprodukt solcher Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid sowie Mischungen solcher Verbindungen in Be-  
tracht kommen.

- 10 Die mehrwertigen Alkohole können funktionelle Gruppen, beispielsweise neutrale Gruppen wie Siloxangruppen, basische Gruppen wie insbesondere tertiäre Aminogruppen oder saure Gruppen oder deren Salze oder Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, tragen, die über einen mehrwertigen Alkohol eingeführt werden. Vorzugsweise kann man Diolkomponenten, die solche Gruppen tragen, wie N-  
15 Methyldiethanolamin, N,N-Bis(hydroxyethyl)aminomethylphosphonsäurediethylester oder N,N-Bis(hydroxyethyl)-2-aminoessigsäure-(3-sulfopropyl)-ester oder Dicarbonsäuren, die solche Gruppen tragen und für die Herstellung von Polyesterolen verwendet werden können, wie 5-Sulfoisophthalsäure, verwenden.
- 20 Saure Gruppen sind besonders die Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure-, Sulfonsäure-, Carboxyl-, oder Ammoniumgruppe.

Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, sind beispielsweise die Estergruppe oder Salze, vorzugsweise der Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium.

25

- 6) Die oben beschriebenen Polyesterole an sich, wobei dabei zu beachten ist, daß man Molekulargewichte im Bereich von 10.000 bis 2.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 1.000.000 erhält.
- 30 7) Polyamine, Polysiloxane und Polyphosphazene, insbesondere solche, wie sich bei der Beschreibung des Polymers IVb bereits diskutiert wurden.

8) Polyetherole, wie sie z. B. bei der obigen Diskussion des Polymers IVa als Verbindung IX oder bei der Diskussion der Polyurethane beschrieben wurden.

9) Als Weichmacher V können aprotische Lösungsmittel, vorzugsweise solche, die Li-Ionen solvatisieren, wie z.B. Dimethylcarbonat, Ethyl-methyl-carbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Propylencarbonat; cyclische Carbonate der Summenformel  $C_nH_{n+1}O_y$ , n = 2 bis 30, m = 3 bis 7, wie z.B. Ethylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat, 1,3-Propylencarbonat, 1,2-Butylencarbonat, 1,3-Butylencarbonat, 1,4-Butylencarbonat, 2,3-Butylencarbonat; Oligoalkylenoxide, wie z.B. Dibutylether, Di-tert.-butylether, Dipentylether, Dihexylether, Diheptylether, Dioctylether, Dinonylether, Didecylether, Didodecylether, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, 1-tert.-Butoxy-2-methoxyethan, 1-tert.-Butoxy-2-ethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 2-Methoxyethylether, 2-Ethoxyethylether, Diethylenglycoldibutylether, Dimethylenglycol-tert.-butylmethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether,  $\gamma$ -Butyrolacton, Dimethylformamid; Dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton, Diethyl- $\gamma$ -butyrolacton,  $\gamma$ -Valerolacton, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Methyl-5-ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,5-Diethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Diethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 5-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 4,4,6-Trimethyl-1,3-dioxan-2-on, 5,5-Diethyl-1,3-dioxan-2-on, spiro-(1,3-Oxa-2-cyclohexanon)-5',5',1',3'-oxacyclohexan; 4-Dimethyl-ethoxysilyl-1,2-butylencarbonat; Dicarbonsäureester der Formel  $R^1OCOOR^2OCOOR^3$  ( $R^1, R^2, R^3 = C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffe), organische Ester der Formel  $R^1-COOR^2$  ( $R^1$  und  $R^2 = C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffe); Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+2}$  mit  $7 < n < 50$ ; organische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphate und Phosphonate, wie z.B. Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Triisobutylphosphat,

Tripentylphosphat, Trihexylphosphat, Trioctylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Tridecylphosphat, Diethyl-n-butylphosphat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Tris(2-methoxyethyl)phosphat, Tris(tetrahydrofuryl)phosphat, Tris(1H,1H,5H-octafluoropentyl)phosphat, Tris(1H,1H-trifluorethyl)phosphat, Tris(2-(diethylamino)ethyl)phosphat,

5 Tris-(methoxyethoxyethyl)phosphat, Tris(methoxyethoxy)trifluorophosphazen, Tris(ethoxycarbonyloxyethyl)phosphat, Diethylethylphosphonat, Dipropylpropylphosphonat, Dibutylbutylphosphonat, Dihexylhexylphosphonat, Dioctylloctylphosphonat, Ethyldimethylphosphonoacetat, Methyldiethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Diethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Dipropyl(2-oxopropyl)phosphonat, Ethyldiethoxyphosphinylformiat, Trimethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Tripropylphosphonoacetat, Tributylphosphonoacetat; organische Schwefelverbindungen, wie z.B. Sulfate, Sulfonate, Sulfoxide, Sulfone und Sulfite, wie z.B. Dimethylsulfit, Diethylsulfit, Glycolsulfit, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Diethylpropylsulfon, Dibutylsulfon,

10 Tetramethylensulfon, Methylsulfolan, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Tetramethylensulfoxid, Ethylmethansulfonat, 1,4-Butandiobis(methansulfonat), Diethylsulfat, Dipropylsulfat, Dibutylsulfat, Dihexylsulfat, Dioctylsulfat, SO<sub>2</sub>ClF;

15 Nitrile, wie z.B. Acrylnitril;

20 Dispergatoren, insbesondere mit Tensidstruktur; sowie deren Gemische verwendet werden.

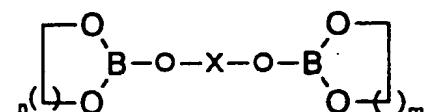
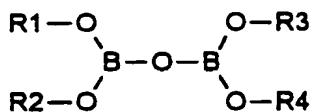
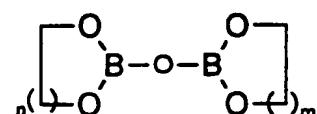
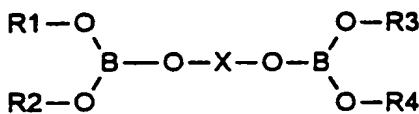
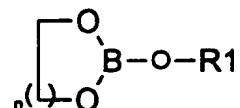
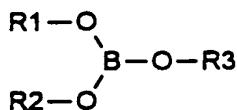
Darüberhinaus können ganz allgemein geeignete organische Verbindungen, wie z.B. Alkane  $C_nH_xF_y$  mit  $n = 5$  bis 30,  $x+y = 2n+2$ ; Ether  $C_nH_xF_yO_z$  mit  $n = 5$  bis 30,  $x+y = 2n+2$ ,  $z = 1$  bis 14; Ketone  $C_nH_xF_yO$  mit  $n = 5$  bis 30,  $x+y = 2n$ ; Ester  $C_nH_xF_yO_2$  mit  $n = 5$  bis 30,  $x+y = 2n$ ; Carbonate  $C_nH_xF_yO_3$  mit  $n = 5$  bis 30,  $x+y = 2n$ ; Lactone  $C_nH_xF_yO_2$  mit  $n = 5$  bis 20,  $x+y = 2n-2$ ; cyclische Carbonate  $C_nH_xF_yO_3$  mit  $n = 5$  bis 20,  $x+y = 2n-2$ ; und Borsäureester mit

$R_1-R_4 = C_1-C_{10}$ -Kohlenwasseststoffe und

$X = C_1-C_{10}$ -Kohlenwasseststoffe,  $Si(CH_3)_2$

$m = 1,2$

10

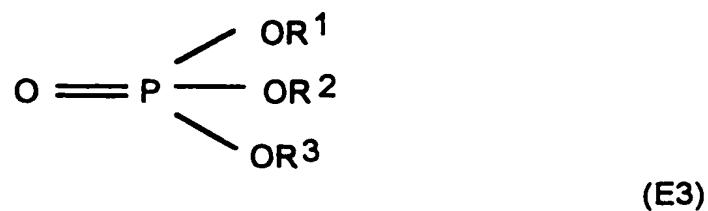
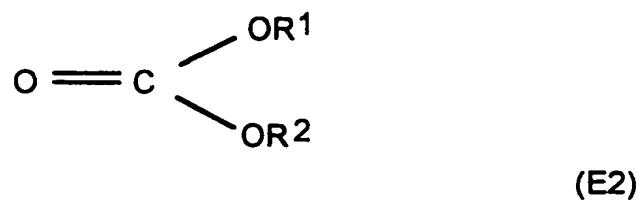


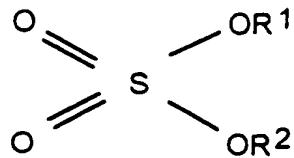
insbesondere Trimethylborat, Triethylborat, Tripropylborat, Tributylborat, Trimethylenborat, 2-Methyl-1,3,2-dioxaborinan, 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborinan, 2-15 Propyl-1,3,2-dioxaborinan, 2-Butyl-1,3,2-dioxaborinan, 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborinan als Weichmacher V eingesetzt werden.

Ferner können mindestens ein Ester der Formeln (E1) bis (E5), wie nachstehend dargestellt als Weichmacher (V) verwendet werden:

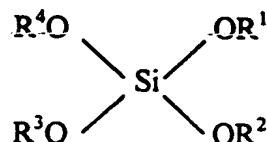


5





(E4)



(E5)

wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigkettige  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe,  $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$  mit  $n=1$  bis 3, eine  $C_3$ - bis  $C_6$ -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$   $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$  mit  $n=1$  bis 3 ist.

Unter den obengenannten Estern der Formeln (E1) bis (E5) werden die 15 Phosphorsäureester der Formel (E3) bevorzugt eingesetzt.

Beispiele für die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und - sofern vorhanden -  $R^3$  und/oder  $R^4$  sind die Methyl-, Ethyl-, n- und iso-Propyl-, n- und tert.-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- sowie die Benzyl-Gruppe, sowie  $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$  mit  $n=1$  bis 3, wobei jedoch, wie 20 bereits oben erwähnt, zu beachten ist, daß mindestens eine der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$   $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$  mit  $n=1$  bis 3, vorzugsweise 1 oder 2, ist.

Weiter bevorzugt werden Ester der allgemeinen Formeln (E1) bis (E5) eingesetzt, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und - sofern vorhanden - R<sup>3</sup> und/oder R<sup>4</sup> gleich sind und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub> oder (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> bedeuten, wobei auch hier wiederum die entsprechenden Phosphorsäureester bevorzugt sind.

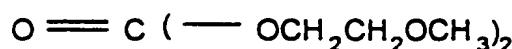
5

Beispiele für besonders bevorzugt verwendete Verbindungen stellen die Verbindungen der Formeln (E1a) bis (E5a) dar:

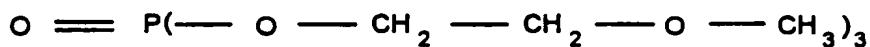


(E1a)

10

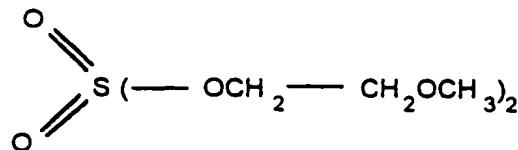


(E2a)



(E3a)

15



und



5

(E5a)

Die hierin verwendeten Ester sind bezüglich ihrer Eigenschaften außerordentlich gut als Weichmacher in den Folien geeignet und weisen im allgemeinen eine Viskosität bei Raumtemperatur von  $\leq 10$  mPas, vorzugsweise  $\leq 5$  mPas und insbesondere  $\leq 3$  mPas auf. Sie besitzen Siedepunkte von im allgemeinen ungefähr 200 °C oder höher, vorzugsweise ungefähr 250 °C oder höher und insbesondere ungefähr 300 °C oder höher, jeweils gemessen bei Atmosphärendruck auf und weisen bei den bei ihrer Verwendung auftretenden Temperaturen von ca. -50°C bis ca. 150°C einen ausreichend niedrigen Dampfdruck, von ungefähr  $10^{-5}$  bis ungefähr  $10^0$  auf. Bedingt durch ihre Siedepunkte sind sie destillierbar und können somit bei ihrer Herstellung in hoher Reinheit erhalten werden. Darüber hinaus sind diese Ester über einen weiten Temperaturbereich hinweg bei Atmosphärendruck flüssig, wobei sie im allgemeinen bis zu einer Temperatur von ungefähr -30 °C, vorzugsweise bis zu ungefähr -40 °C, noch flüssig sind. Die hier beschriebenen Ester können als Lösungsmittel in Elektrolytystemen für Li-Ionen-Akkus bei mindestens ungefähr 80 °C, vorzugsweise bei mindestens ungefähr 120 °C, weiter bevorzugt bei mindestens ungefähr 150°C eingesetzt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß verwendeten Ester auch als Gemisch mit den vorstehend erwähnten Weichmachern eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Lösungsmittelkombinationen, die eine ausreichend geringe Viskosität besitzen, in der Lage sind, die Ionen der Leitsalze stark zu solvatisieren, über einen weiten Temperaturbereich hinweg flüssig sind und in ausreichender Weise elektrochemisch und chemisch stabil sowie hydrolysebeständig sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ester werden nach herkömmlichen Verfahren, wie sie beispielsweise in K. Mura Kami in Chem. High Polymers (Japan), 7, S. 188-193 (1950) und in H. Steinberg Organoboron Chemistry, Kapitel 5, J. Wiley&Sons, N.Y. 1964 beschrieben sind hergestellt. Dabei wird im allgemeinen von den Estern zugrundeliegenden Säuren, Säureanhydriden oder Chloriden, wie z.B. Borsäure,  $C(O)Cl_2$ ,  $POCl_3$ ,  $SO_2Cl_2$  und  $SiCl_4$  ausgegangen und diese in bekannter Weise mit den entsprechenden ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Etherolen umgesetzt.

Die Menge des Weichmachers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments III und des polymeren Bindemittels IV beträgt 0 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 100 Gew.-%, weiter bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%.

Als Leitsalze können die allgemein bekannten und beispielsweise in der EP-A 0 096 629 beschriebenen Leitsalze verwendet werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß als Leitsalz  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiC(CF_3SO_2)_3$ ,  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiN(SO_2C_nF_{2n+1})_2$ ,  $LiC[(C_nF_{2n+1})SO_2]_3$ ,  $Li(C_nF_{2n+1})SO_2$ , mit n jeweils 2 bis 20,  $LiN(SO_2F)_2$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $LiSiF_6$ ,  $LiSbF_6$ ,  $(RSO_2)_nXLi$  (<sub>n</sub>X = <sub>1</sub>O, <sub>1</sub>S, <sub>2</sub>N, <sub>2</sub>P, <sub>3</sub>C, <sub>3</sub>Si; R =  $C_mF_{2m+1}$  mit m = 0-10 oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe), Li-Imidsalze, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei als Leitsalz vorzugsweise  $LiBF_4$  eingesetzt wird. Insbesondere bevorzugt wird die Kombination der Ester der Formeln (E1a) bis (E5a) in Kombination mit  $LiBF_4$  als Leitsalz eingesetzt, wobei hier wiederum die Kombination des Esters der Formel (E3a) mit  $LiBF_4$  als Leitsalz besonders bevorzugt ist.

Gegebenenfalls können Dispergierharze zugesetzt werden, um die Dispergierung der Pigmente zu verbessern, wie beschrieben im Patent EP 940197.

5 Als Trägermaterial für die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper kommen die üblicherweise für Elektroden verwendeten Materialien, vorzugsweise Metalle wie Aluminium und Kupfer, in Betracht. Ebenso können temporäre Zwischenträger, wie Folien, insbesondere Polyesterfolien, wie Polyethylenterephthalatfolien, verwendet werden. Solche Folien können vorteilhaft mit einer Trennschicht vorzugsweise aus 10 Polysiloxanen versehen sein.

Ferner können die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen nach oder während der Schmelzextrusion, vorzugsweise nach derselben, in an sich bekannter Weise vernetzt werden.

15

Dies geschieht beispielsweise durch Bestrahlung mit ionischer oder ionisierender Strahlung, Elektronenstrahl, vorzugsweise mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 und 2.000 kV und einer Strahlendosis zwischen 5 und 50 Mrad, UV- oder sichtbarem Licht, wobei in üblicher Weise vorteilhaft ein Initiator wie 20 Benzildimethylketal oder 1,3,5-Trimethylbenzoyl-triphenylphosphinoxid in Mengen von insbesondere höchstens 1 Gew.-% bezogen auf das polymere Bindemittel zugegeben werden und die Vernetzung innerhalb von im allgemeinen 0,5 bis 15 Minuten vorteilhaft unter Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden kann, durch thermische radikalische Polymerisation, vorzugsweise bei Temperaturen 25 von über 60 °C, wobei man vorteilhaft einen Initiator wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von im allgemeinen höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf das polymere Bindemittel zugeben kann, durch elektrochemisch induzierte Polymerisation oder durch ionische Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch säurekatalysierte kationische Polymerisation, wobei als Katalysator in erster Linie 30 Säuren, vorzugsweise Lewissäuren wie  $\text{BF}_3$ , oder insbesondere  $\text{LiBF}_4$  oder  $\text{LiPF}_6$  in

Betracht kommen. Lithiumionen enthaltende Katalysatoren wie LiBF<sub>4</sub> oder LiPF<sub>6</sub> können dabei vorteilhaft im Festelektrolyt oder Separator als Leitsalz verbleiben.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Formkörper, vorzugsweise einen folienförmigen Formkörper, erhältlich durch ein Verfahren, das folgende Stufe umfaßt:

I) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das enthält:

10 a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 mm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoffs IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen Verbindung IIIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIIb oder der Verbindung IIIc

15 b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und

20 c) 0 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

wobei der Gewichtsanteil des Gemischs II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und

25 wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-%, und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, 30 Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen Verbundkörper, vorzugsweise in Form einer Folie, weiter bevorzugt in Form einer Folie mit einer Gesamtdicke von 15 bis 1500 mm, insbesondere mit einer Gesamtdicke von 50 bis 500 mm, erhältlich durch ein  
5 Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIb, oder einen Feststoff IIIc, wie jeweils oben definiert, enthält;  
10

(II) Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie hierin definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIIb oder einem Feststoff IIIc, und  
15

(III) anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.  
20

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIb, oder einen Feststoff IIIc, wie jeweils oben definiert, enthält;  
25

(II) Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie oben definierten Mischung I, die ein Gemisch II  
30

umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie hierin definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIIb oder einem Feststoff IIIc, und

5 (III) anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

Vorzugsweise wird die mindestens eine zweite Schicht auf einem temporären Träger hergestellt. Dabei können erfindungsgemäß üblicherweise verwendete temporäre 10 Träger, wie z.B. eine Trennfolie aus einem Polymer oder einem vorzugsweise beschichteten Papier, wie z.B. eine silikonisierte Polyesterfolie eingesetzt werden. Die Herstellung dieser zweiten Schicht ist jedoch auch auf einem permanenten Träger, wie z.B. einer Ableiterelektrode oder aber auch ganz ohne Träger möglich. Dabei kann diese Schicht entweder zusammen mit dem Träger extrudiert werden oder direkt auf 15 diesen extrudiert werden.

Vorzugsweise werden bei der Herstellung der Verbundfolien Glättwerkzeuge, wie z.B. Chill-roll-Anlagen und Schlauchfolienanlagen verwendet.

20 Das Zusammenbringen bzw. die Herstellung der oben definierten Schichten erfolgt durch drucklose Verfahren zur Beschichtung bzw. Herstellung von Folien, wie z.B. Gießen oder Rakeln, sowie durch Verarbeitungsverfahren unter Druck, wie z.B. Extrudieren, Co-Extrudieren, Laminieren, Kaschieren, Kalandrieren oder Pressen. Gegebenenfalls kann die so hergestellte Verbundfolie durch Strahlung, elektrochemisch 25 oder thermisch vernetzt bzw. gehärtet werden.

Wie sich aus obigem ergibt, ist es somit ohne weiteres möglich einen Verbundkörper mit den Bestandteilen Trennfolie/Separator (zweite Schicht)/ Elektrode (erste Schicht) bereitzustellen.

Ferner ist es möglich durch doppelseitige Beschichtung einen Verbundkörper mit den Bestandteilen Anode/Separator/Kathode zur Verfügung zu stellen.

Die Befüllung derartiger Verbundkörper mit einem Elektrolyt und Leitsalz kann sowohl

5 vor dem Zusammenbringen als auch vorzugsweise nach dem Zusammenbringen der Schichten, ggf. nach dem Kontaktieren mit geeigneten Ableiterelektroden, z.B. einer Metallfolie, und sogar nach dem Einbringen der Schichten in ein Batteriegehäuse erfolgen, wobei die spezielle mikroporöse Struktur der Schichten bei Verwendung der erfundungsgemäßen Mischung, insbesondere bedingt durch die Anwesenheit des oben

10 definierten Feststoffs im Separator und ggf. in den Elektroden, das Aufsaugen des Elektrolyten und des Leitsalzes und die Verdrängung der Luft in den Poren ermöglicht. Das Befüllen kann bei Temperaturen von 0 °C bis ungefähr 100°C in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt durchgeführt werden.

15 Die Formkörper werden durch Compoundieren und Schmelzextrudieren, vorzugsweise bei ungefähr 50 bis ungefähr 250 °C, hergestellt.

Als Vorrangungen zur Extrusion werden dabei vorzugsweise ein Plastifizier-Einschneckenextruder, wie z.B. ein Berstorff-Einwellen-Mischextruder, ein Frenkel-Mischer, ein Plastifikator oder ein Buss-Ko-Kneter, ein Zweischnekenextruder vom gleichlaufenden oder vom gegenlaufenden Typ, wie z.B. ein Extruder mit COLOMBO-Schnecken, ein Extruder mit dichtkämmenden ZSK-Schnecken, ein Extruder mit Holo-Flite-Doppelschnecken, eine Leistritz-Knetpumpe, ein Extruder mit Pasquetti-Doppelschnecke, ein Extruder mit Cotruder-Schnecken, ein Extruder vom Kestermann-Typ, ein Extruder mit Mapré-Doppelschnecken, eine GETECHA-Knetstrangpresse, ein Anger-Tandem-Extruder, ein Zimmermann-Jansen-Extruder, ein Zweiwellen-Durchlaufkneter, wie z.B. ein DSM-Zweiwellenmischer, ein Eck-Mixtruder, ein FCM-Kneter oder ein List-Allphasen Gerät oder ein kontinuierlicher Mehrwellenextruder, wie z.B. ein Vierschnecken-Extruder oder ein Planetwalzen-Extruder, oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon verwendet.

Als besonders bevorzugte Vorrichtungen sind Ein- und Zwei-Schneckenmaschinen, wie z. B. einwellige Mischextruder (Reifenhäuser, Krauss Maffei, Berstorff), gleichlaufende oder gegenlaufende, dichtkämmende Zweischneckenkneter (Werner und Pfleiderer, Berstorff, APV), Mehrschneckenextruder, Buss Ko-Kneter oder gegenlaufende, nicht kämmende Kneter (Farrel, JSW) geeignet.

Schnecken und Zylinder der kontinuierlich betriebenen Extrusionsanlage ZSK 30 sind modular aufgebaut. Zur ausreichenden Plastifizierung, Dispergierung und Homogenisierung der Einzelkomponenten besteht das Verfahrensteil aus maximal 15 10 Zylinderzonen, entsprechend 45 Einheiten Länge pro Durchmesser. Jede Zone ist separat mit einer elektrischen Heizung ausgerüstet. Die Gehäuse werden mit Druckluft oder Wasser gekühlt.

Die Schnecke besteht aus mehreren Förder-, Plastifizier- und Mischzonen. Eine 15 spezielle Konfiguration unterschiedlicher Knet- und Mischelemente ist zur schonenden, homogenen Dispergierung der Feststoffe, explizit der anorganischen Pigmente, im polymeren Bindemittel notwendig.

Soll der erfundungsgemäße Formkörper als Festelektrolyt in einer elektrochemischen 20 Zelle eingesetzt werden, so sollten eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung, ein sogenanntes Leitsalz wie oben definiert, und weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere organische Lösungsmittel, ein sogenannter Elektrolyt, inkorporiert werden.

25 Diese Stoffe können teilweise oder vollständig bei der Herstellung der Schicht der Suspension beigemischt oder nach der Herstellung der Schicht in die Schicht eingebracht werden.

Als organische Elektrolyte kommen die Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5) 30 sowie die vorstehend unter "Weichmacher V" diskutierten Verbindungen in Frage, wobei vorzugsweise diese Ester insbesondere solche der Formel (E3), sowie die

üblichen organischen Elektrolyte, bevorzugt Ester wie Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat, Dimethylkarbonat und Diethylkarbonat oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

- 5 Für elektrochemische Zellen geeignete erfindungsgemäße Festelektrolyte, Separatoren und/oder Elektroden sollten vorteilhaft eine Dicke von 5 bis 500 mm, vorzugsweise 10 bis 500 mm, weiter bevorzugt 10 bis 200 mm und insbesondere 10 bis 50 mm aufweisen.
- 10 Wie sich aus dem obigem ergibt, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Formkörpers oder Verbundkörpers, oder eines Formkörpers bzw. Verbundkörpers, hergestellt mittels eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Festelektrolyten, eines Separators, einer Elektrode, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder
- 15 einer ionenleitenden Folie.

Ferner betrifft die Erfindung einen Separator, einen Festelektrolyten, eine Elektrode, einen Sensor, ein elektrochromes Fenster, ein Display, einen Kondensator oder eine ionenleitende Folie umfassend einen erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Form- oder Verbundkörper, sowie eine elektrochemische Zelle, umfassend einen Separator, Festelektrolyt oder eine Elektrode, wie oben definiert, oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

Diese elektrochemische Zelle kann insbesondere als Autobatterie, Gerätebatterie oder

- 25 Flachbatterie verwendet werden.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Autobatterie, Gerätebatterie oder Flachbatterie, die die oben definierte elektrochemische Zelle umfaßt.

### Beispiele

Zur Veranschaulichung der prinzipiellen Abläufe innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dieser Anmeldung drei Figuren beigefügt.

5 Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung der Herstellung einer Kathodenfolie mittels eines Extruders und eines Extruders mit Seitenextruder;

10 Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung einer Co-Extrusion einer erfindungsgemäß verwendeten Mischung zusammen mit einer PET-Folie;

15 Figur 3 zeigt eine schematische Darstellung der Herstellung einer Kathoden- ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) bzw. Anodenfolie (MCMB).

20 Zunächst sollen die Prinzipien des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens, wie sie in Figur 1 schematisch dargestellt sind, beispielhaft an einem gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweischneckenknete ZSK 30 der Fa. Werner und Pfleiderer beschrieben werden.

25 Der gleichsinnig drehende und dichtkämmende und damit selbstreinigende Extruder (E) besteht aus mehreren (bis zu 15) variablen montierbaren Einzelzonen, die über Heizkreisläufe temperiert werden können.

## Zugabe der Komponenten:

5 a) Die Polymere (P) wurden mit dem Pigment und einem Teil des Weichmachers in einem Fluidmischer homogen verteilt. Die Zugabe erfolgte über eine Dosierwaage. Gegebenenfalls wurde der Extruder mit Stickstoff inertisiert.

10 b) Der Weichmacher wurde gegebenenfalls über eine Dosierpumpe in der Aufschmelzzone des Extruders zudosiert.

15 c) Der Leitruß (LR) wurde über einen Seitenextruder (SE) in der Aufschmelzphase zudosiert. Der Seitenextruder war ein Ein- oder Zweiwellenextruder. Gegebenenfalls wurde eine homogene Schmelze aus Polymer, Weichmacher und Leitruß und gegebenenfalls Dispergierharz in dem Seitenextruder hergestellt und in den Hauptextruder seitlich zugefahren.

20 15 Die Folie wurde über eine Flachdüse ausgetragen und kalandriert. Gegebenenfalls wurde die Folie zwischen zwei Folien (z.B. Polyethylenterephthalat (PET)) coextrudiert (Fig. 2). Die Dicke der Batteriefolien lag zwischen 10 - 1000 µm.

25 20 Als Vorteile des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens sind zu nennen:

1. Lösungsmittel entfällt
2. Trocknung der Batteriefolien entfällt
3. Extraktion und Extraktionslösungsmittel entfallen
4. Folie kann ohne weitere Vorbehandlung in die Batterie eingebaut werden
5. Homogenere Verteilung der Pigmente
6. Bessere mechanische Stabilität der Filme (als über Gießtechnologie hergestellte Folie).

## Herstellungsbeispiel für einen Ester

Zur Herstellung des Phosphoresters der Formel  $O=P(-O-CH_2-CH_2-OCH_3)_3$  wurden 274 g (3,6 mol) Methylglycol mit 2 g  $ZnCl_2$  in einem 1.000 ml-Rundkolben vorgelegt und auf 5 °C abgekühlt. Anschließend wurden 153,33 g (1 mol)  $POCl_3$  innerhalb von 50 min zugetropft, wobei die Temperatur bei ungefähr 5 °C bis 10 °C gehalten wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde eine klare Lösung erhalten, die man sich auf Raumtemperatur erwärmen ließ. Anschließend wurde das erhaltene Produktgemisch unter Vakuum (80 bis 90 mbar) bei ungefähr 50 °C bis 55 °C destilliert, um nicht umgesetztes Edukt und Nebenprodukte abzutrennen.

Anschließend wurde im Hochvakuum (ungefähr 0,02 mbar) bei einer Temperatur von ungefähr 170 °C weiter destilliert und das gewünschte Produkt erhalten. Der Wassergehalt des obigen Phosphoresters betrug 20 ppm.

15

Beispiel 1: Herstellung einer Kathodenfolie

4.910 g  $LiMn_2O_4$   
1.310 g Polyvinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropen Kynar® 2801  
20 (Elf Atochem)  
1.030 g Leitruß Super® P (MMM Carbon)  
2.740 g Tributylphosphat (TBP)

## Aufbau des Extruders:

25

Gleichsinnig drehender Zweiwellenhauptextruder ZSK30 mit 10 variablen heizbaren Heizzonen. In der vierten Zone war ein gleichsinnig drehender Zweiwellenseitenextruder ZSK30 mit 6 variablen heizbaren Heizzonen angebaut.

## Herstellung:

180 g/h eines Gemisches aus 100 Teilen Kynar® 2801 und 5 Teilen Propylencarbonat und 442 g/h Leitruß Super® P wurden in die erste Zone des Seitenextruder ZSK30 5 zudosiert. Weiterhin wurden 1075 g/h Propylencarbonat in die Aufschmelzzone (Zone 2) des Seitenextruders zugepumpt. Diese Schmelze wurde in die Aufschmelzzone (Zone 4) des Hauptextruder zugefahren. Außerdem wurden 2.600 g einer Mischung aus 15,1 Teilen Kynar® 2801, 81,1 Teilen LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 3,8 Teilen Propylencarbonat in die erste Zone des Hauptextruders zudosiert. Die Innentemperatur in den beiden Extrudern betrug 150°C. Über eine beheizbare Breitschlitzdüse (150°C) mit einer Spaltbreite von 5 mm wurde die Schmelze ausgetragen und zwischen zwei PET-Folien coextrudiert und anschließend kalandriert.

Die erhaltene Folie besaß folgende Eigenschaften:

15 Oberflächenwiderstand: 140 Ohm  
Foliendicke: 100-500 mm

20 Beispiel 2: Herstellung einer Anodenfolie

Zusammensetzung:

5.600 g MCMB (Osaka Gas)  
1.500 g Polyvinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropen Kynar® 2801  
25 (Elf Atochem)  
400 g Leitruß Super® P (MMM Carbon)  
2.500 g Tributylphosphat

Aufbau des Extruders: s. Beispiel 1

**Herstellung:**

180 g/h einer Mischung aus 100 Teilen Kynar® 2801 und 5 Teilen Propylencarbonat und 150 g/h Leitruß Super® P (SP) wurden in die erste Zone des Seitenextruder ZSK30 zudosiert. Weiterhin wurden 841 g/h Propylencarbonat in die Aufschmelzzone (Zone 2) des Seitenextruders zugepumpt. Diese Schmelze wurde in die Aufschmelzzone (Zone 4) des Hauptextruder zugefahren.

10 Außerdem wurden 2.600 g/h eines Gemischs aus 15,1 Teilen Kynar® 2801, 80,8 Teilen MCMB und 3,4 Teilen Propylencarbonat in die erste Zone des Hauptextruders zudosiert. Die Innentemperatur in den beiden Extrudern betrug 150°C.

Über eine beheizbare Breitschlitzdüse (150°C) mit einer Spaltbreite von 5 mm wurde 15 die Schmelze ausgetragen und zwischen zwei PET-Folien coextrudiert und anschließend kalandriert.

Die erhaltene Folie besaß folgende Eigenschaften:

20 Oberflächenwiderstand: 80 Ohm  
Foliendicke: 50-300 mm

Die Herstellung der obigen Kathoden- bzw. Anodenfolie ist in Figur 3 schematisch dargestellt.

Beispiel 3: Herstellung einer Separatorfolie

3.000 g Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropen Kynar® 2801,  
(Elf Atochem)  
5 2.000 g Aerosil® R 812 (Degussa) (AE)  
5.000 g Tributylphosphat

## Herstellung:

10 4.500 g/h einer Mischung aus 30 Teilen Kynar® 2801, 20 Teilen Aerosil® R 812 und  
50 Teilen Tributylphosphat werden in einen gleichsinnig drehenden Zweiwellenextruder  
ZSK40 mit 10 variablen heizbaren Heizzonen zudosiert. Die Innentemperatur im  
Extruder beträgt 150 °C. Über eine beheizbare Breitschlitzdüse mit einer Spaltbreite  
von 1 mm wird die Schmelze ausgetragen und zwischen zwei PET-Folien co-extrudiert  
15 und anschließend kalandriert.

Foliendicke: 20 bis 100 mm

Beispiel 4

20 3.000 g Polymethacrylat (Luryl® PMMA G88, BASF)  
2.000 g Aerosil® R 812 (Degussa)  
5.000 g Tributylphosphat

25 Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 5

3.000 g Polyacrylnitril (Dralon® T, Bayer)  
2.000 g Aerosil® R 812 (Degussa)  
5 5.000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 6

10 3.000 g Polyethylen (Lupolen®, BASF)  
2.000 g Aerosil® R 812 (Degussa)  
5.000 g Tributylphosphat

15 Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 7

20 3.000 g Polypropylen (Novolen®, BASF)  
2.000 g Aerosil® R 812 (Degussa)  
5.000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 8

3.000 g Polyvinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropen Kynar® 2801  
(Elf Atochem)  
5 2.000 g Aerosil® R 812 (Degussa)  
5.000 g Dibutylcarbonat

Herstellung wie Beispiel 3

10 Beispiel 9

3.000 g Polyvinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropen Kynar® 2801  
(Elf Atochem)  
1.500 g Aerosil® R 812 (Degussa)  
15 1.000 g Wollastonit (Tremin® 8000 EST, Quarzwerke, Frechen)  
5.000 g Tributylphosphat

Herstellung wie Beispiel 3

20 Beispiel 10

2.000 g Polyvinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropen Kynar® 2801  
(Elf Atochem)  
1.000 g Polyethylenoxid (Polyox®, Union Carbid)  
25 2.000 g Aerosil® R 812 (Degussa)  
5.000 g Dibutylcarbonat

Herstellung wie Beispiel 3.

Beispiel 11

4.000 g Polypropylen (Novolen® MC 3200, BASF)  
6.000 g VP-Titandioxid T 805 (Degussa)  
5 1.000 g Tris(2-ethylhexyl)phosphat

Herstellung wie Beispiel 3

Beispiel 12

10

Aus der Kathodenfolie gemäß Beispiel 1, der Anodenfolie gemäß Beispiel 2 und der Separatorfolie gemäß Beispiel 3 wurde ein Verbundkörper mit folgendem Aufbau durch Laminieren bei einer Temperatur von 140°C hergestellt:

15 Kathodenfolie/Metallgitterfolie (Aluminium)/Kathodenfolie  
Separatorfolie  
Anodenfolie/Metallgitterfolie (Kupfer)/Kathodenfolie.

Der Verbundkörper wurde eine halbe Stunde in eine 1 molare Lösung von LiPF<sub>6</sub> in  
20 Dimethylcarbonat/Ethylencarbonat eingetaucht und anschließend in ein  
Flachbatteriegehäuse eingebracht. Der Verbundkörper wies eine gute Quellresistenz  
auf.

5

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, das folgende Stufe umfaßt:

10 I) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das enthält:

15 a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 nm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIIb oder der Verbindung IIIc,

20 b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und

25 c) 0 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

wobei der Gewichtsanteil des Gemischs II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und

wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindestoff IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexa-fluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-% und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Propylencarbonat, Ethylenkarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pigment III ein Feststoff IIIa ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem anorganischen Feststoff, vorzugsweise einem anorganischen basischen Feststoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Silicaten, Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Nitriden, Amiden, Imiden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid; Polyamiden; Polyimiden; und einer Feststoffdispersion enthaltend ein derartiges Polymer; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIb ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ , mit  $0 < x, y, z \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2.5$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3.5$ ),  $\text{Li}_x\text{VO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3.8$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$  ( $0 < x \leq 1.8$ ),  $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{FeS}$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{NbS}_2$  ( $0 < x \leq 2.4$ ),  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{ZrS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{NbSe}_2$  ( $0 < x \leq 3$ ),

$\text{Li}_x\text{VSe}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{NiPS}_2$  ( $0 < x \leq 1,5$ ),  $\text{Li}_x\text{FePS}_2$  ( $0 < x \leq 1,5$ ),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z = 1$ ),  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiCrTiO}_4$ ,  $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_d$  ( $1,15 \geq a > 0$ ;  $1,3 \geq b+c \geq 0,8$ ;  $2,5 \geq d \geq 1,7$ ;  
 5  $\text{M} = \text{Ni, Co, Mn; L} = \text{Ti, Mn, Cu, Zn, Erdalkalimetalle}$ ),  $\text{LiCu}_x^{\text{II}}\text{Cu}_y^{\text{III}}\text{Mn}_{(2-(x+y))}\text{O}_4$  ( $2 > x+y \geq 0$ ),  $\text{LiCrTiO}_4$ ,  $\text{LiGa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0,1 \geq x \geq 0$ ),  
 Polycarbonulfide der allgemeinen Struktur:  $-\text{[C}(\text{S}_x)\text{]}_n-$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIIb mit dem Feststoff IIIa; und die Mischung I zusätzlich 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitruß enthält.  
 10

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Pigment III eine beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigte Verbindung IIIc ist, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium, einer Lithium enthaltenden Metallierung, micronisiertem Kohlenstoffruß, natürlichem und synthetischem Graphit, synthetisch graphitiertem Kohlestaub, einer Kohlefaser, Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Titancarbonat, Molybdäncarbonat, Zinkcarbonat,  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_z$  ( $1 > x \geq 0$ ,  $1 > y \geq 0$ ,  $z > 0$ ),  $\text{Sn}_2\text{BPO}_4$ , konjugierten Polymeren wie z.B. Polypyrrole, Polyaniline, Polyacetylene, Polyphenylene, Lithiummetallverbindungen  $\text{Li}_x\text{M}$ , wie z.B. solche mit  $\text{M} = \text{Sn, Bi, Sb, Zn, Cd, Pb}$  und  $5 \geq x \geq 0$ ;  $\text{Li-Sn-Cd, CdO, PbO}$ , einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und einem Gemisch der Verbindung IIIc mit dem Feststoff IIIa; und die Mischung I zusätzlich bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch II, Leitruß enthält.  
 15  
 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Mischung I während oder nach der Schmelzextrusion vernetzt wird.  
 25

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gemisch in einer Vorrichtung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Plastifizier-Einschneckenextruder, einem Zweischnellenextruder vom gleichlaufenden Typ, einem Zweischnellenextruder vom gegenlaufenden Typ, einem Zweiwellen-Durchlaufkneter und einem kontinuierlichen Mehrwellenextruder und einer Kombination aus zwei oder mehr davon schmelzextrudiert wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörper, das die folgenden Stufen umfaßt:

10 (I) Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIb, oder einen Feststoff IIIc, wie in Anspruch 3 bzw. 4 definiert, enthält;

15 (II) Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie in Anspruch 2 definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIIb oder einem Feststoff IIIc, und

20 (III) anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

8. Formkörper, vorzugsweise folienförmiger Formkörper, erhältlich durch ein Verfahren, das folgende Stufe umfaßt:

25 I) Compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das enthält:

5

- a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments III mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 mm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoffs IIIa, einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen Verbindung IIIb und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung IIIc, und einem Gemisch des Feststoffs IIIa mit der Verbindung IIIb oder der Verbindung IIIc

10

- b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels IV, und
- c) 0 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V,

15 wobei der Gewichtsanteil des Gemischs II an der Mischung I 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und

20 wobei Mischungen I umfassend Gemische II enthaltend als polymeres Bindemittel IV ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-%, und als Weichmacher V eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Propylencarbonat, Ethylenkarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.

25 9. Verbundkörper, erhältlich durch ein Verfahren das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Herstellen mindestens einer ersten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mi-

schung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIb, oder einen Feststoff IIIc, wie in Anspruch 3 bzw. 4 definiert, enthält;

5 (II) Herstellen mindestens einer zweiten Schicht durch Compoundieren und Schmelzextrudieren einer wie in Anspruch 1 definierten Mischung I, die ein Gemisch II umfaßt, das einen Feststoff IIIa, wie in Anspruch 2 definiert, enthält und frei ist von einem Feststoff IIIb oder einem Feststoff IIIc, und

10 (III) anschließendes Zusammenbringen der ~~mindestens einen ersten~~ Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

10. Verwendung eines Formkörpers gemäß Anspruch 8 oder eines Formkörpers, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines Verbundkörpers gemäß Anspruch 9 oder eines Verbundkörpers hergestellt

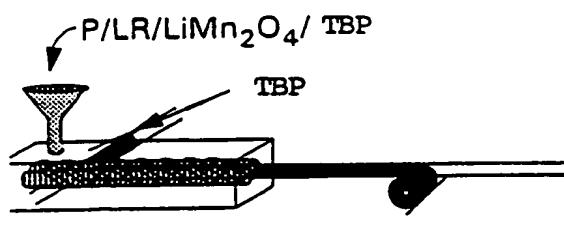
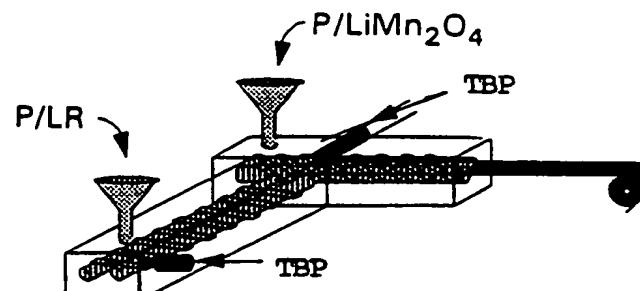
15 mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch 7 zur Herstellung eines Festelektrolyten, eines Separators, einer Elektrode, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie.

20 11. Separator, Festelektrolyt, Elektrode, Sensor, elektrochromes Fenster, Display, Kondensator oder ionenleitende Folie umfassend einen Formkörper gemäß Anspruch 8 oder einen Formkörper, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einen Verbundkörper gemäß Anspruch 9 oder einen Verbundkörper hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß Anspruch

25 7.

12. Elektrochemische Zelle, umfassend einen Separator, Festelektrolyt oder eine Elektrode gemäß Anspruch 11 oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

13. Verwendung der elektrochemischen Zelle gemäß Anspruch 12 als Autobatterie, Gerätbatterie oder Flachbatterie.

**1. E****2. E + SE****Fig. 1**

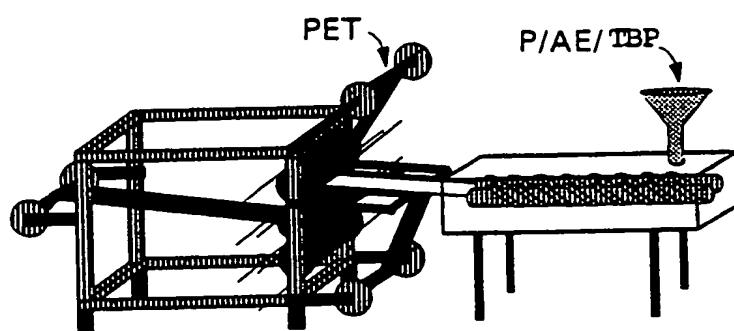
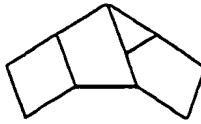


Fig. 2



BARDEHLE · PAGENBERG · DOST  
ALTENBURG · GEISSLER · ISENBRUCK

INTELLECTUAL PROPERTY · GEWERBLICHER RECHTSSCHUTZ · PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

PATENT- UND RECHTSANWALTE · POSTFACH 86 06 20 · 81603 MÜNCHEN

WIPO

Attn.: Mr. Claus Mattes  
32, chemin de Colombettes  
1211 Genf 20

SCHWEIZ

**URGENT – Please forward immediately!**

Munich, September 22, 1998

*via facsimile: 0041-22-338 8040 – confirmation copy to follow*

International Patent Application PCT/EP 98/01763  
BASF Aktiengesellschaft

Our Ref: NAE19970017PC IB/Ri/bt

It is herewith requested under Rule 26<sup>bis</sup>.2 c) PCT that the following priority data are published on the international application:

March 27, 1997, Germany, 197 13 072.0  
new: October 9, 1997, Germany, 197 44 658.2

The following documents are enclosed:

- fax letter to the EPO of July 29, 1998
- copy of cover sheet of certified priority application DE 197 44 658.2
- fax letter from the EPO of September 10, 1998

The fee in the amount of sfr 50,-- required under Rule 26<sup>bis</sup>.2 c) is paid by the enclosed cheque.)

  
Dr. Mathias Ricker  
Patentanwalt

Encls.  
as indicated

München: Galileiplatz 1 81679 München  
Düsseldorf: Uerdinger Straße 5 40474 Düsseldorf  
Mannheim: Theodor-Heuss-Anlage 12 68165 Mannheim  
Paris: 45, Avenue Montaigne 75008 Paris  
Alicante: Avenida De Aguilera 19-1B 03080 Alicante  
Shanghai: 435 Guiping Rd. - Shanghai 200233

Tel: (89) 92 80 50  
Tel: (211) 47 81 30  
Tel: (621) 42 27 10  
Tel: (1) 44 43 91 99  
Tel: (96) 59 20 455  
Tel: (21) 64 85 41 64

Fax: (89) 92 80 54 44  
Fax: (211) 47 81 331  
Fax: (621) 42 27 131  
Fax: (1) 44 43 91 85  
Fax: (96) 59 20 503  
Fax: (21) 64 85 50 62

**MÜNCHEN**  
Rechtsanwälte  
JOCHEN PAGENBERG  
BERNHARD GEISSLER<sup>1,2</sup>  
PETER J. A. MUNZINGER  
CHRISTINE ESCHINDL<sup>2</sup>  
ANDREAS RAUBENHEIMER  
JOHANNES HESSELBERGER  
DIETRICH DREIER  
CLAUS M. ECKHARDT  
RICHARD SCHLÖTTER  
ANKE KEMPKENS  
ARACELI BLANCO JIMÉNEZ<sup>3,4</sup>  
Patentanwälte &  
European Patent Attorneys  
HEINZ BARDEHLE  
WOLFGANG A. DOST  
UDO W. ALTENBURG  
WALTER HOFFMANN  
JÜRGEN ROST  
PETER-K. HESS  
ALBRECHT DEHML  
MARIA KRELLER-SCHÖBER  
MATTHIAS RICKER  
HENDRIK WICHERMANN<sup>5</sup>  
JOHANNES LANG  
THOMAS LESKE<sup>6</sup>  
MARTIN SCHLÖTBLURG<sup>7</sup>  
RAPHAEL BÖSL

**DÜSSELDORF**  
Rechtsanwälte  
REINHARDT SCHUSTER  
KATHARINA VANDEN BOSSCHE  
MARTIN KÖHLER  
Patentanwälte &  
European Patent Attorneys  
HERMANN KARLHÖFER  
DITMAR NEUMANN<sup>8</sup>

**MANNHEIM**  
Rechtsanwälte &  
European Patent Attorneys  
GÜNTHER ISENBRUCK  
STEFAN FEAUZ DE LACROIX  
HANS-JOACHIM NEUBAUER  
HEDWIG KERN<sup>1</sup>

**PARIS**  
Avocats à la Cour  
DOMINIQUE DUPUIS-LATOUR  
Rechtsanwälte  
JOCHEN PAGENBERG<sup>9</sup>  
Patentanwälte &  
European Patent Attorneys  
JOHANNES LANG

EN COOPÉRATION AVEC  
Avocats à la Cour  
SERGE BINN  
CHRISTIANE LEPÈVRE

**ALICANTE**  
Abogados &  
Agenores de la propiedad industrial  
ARACELI BLANCO JIMÉNEZ<sup>10</sup>  
PETER J. A. MUNZINGER<sup>10</sup>

**SHANGHAI**  
Lawyers Office  
UDO W. ALTENBURG<sup>11,12</sup>

<sup>1</sup> European Patent Attorney  
<sup>2</sup> Patentanwälte  
<sup>3</sup> Rechtsanwälte  
<sup>4</sup> US Attorney at Law  
<sup>5</sup> Abogado  
<sup>6</sup> Agente de la propiedad industrial  
<sup>7</sup> non membre du Barreau de Paris  
<sup>8</sup> no admitido a la colegiación española  
<sup>9</sup> non admipto a practicar la abogacía  
<sup>10</sup> no admitted to practice in China

<http://www.bardelle.com>  
Email: info@muc.bardelle.de  
Email: info@dus.bardelle.de  
Email: info@man.bardelle.de  
Email: info@par.bardelle.com  
Email: info@ali.bardelle.com  
Email: info@sha.bardelle.com

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/01763

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H01M4/04 H01M6/40 H01M10/40 H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 348 824 A (DUVAL MICHEL) 20 September 1994 cited in the application see claims 1-20 ---	1-13
A	EP 0 145 498 A (RAYCHEM LTD) 19 June 1985 see claims 1-16 ---	1-13
A	US 5 230 843 A (HOWARD ROBERT E ET AL) 27 July 1993 see claims 1-8 ---	1-13
A	GB 1 078 895 A (W.R. GRACE & CO.) 9 August 1967 see claims 1-22 ---	1-13
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 July 1998

16/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M